

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-013284**

(43)Date of publication of application : **22.01.1993**

---

(51)Int.Cl.

**H01G 9/05**

**H01G 9/24**

---

(21)Application number : **03-193479**

(71)Applicant : **ELNA CO LTD**

(22)Date of filing : **08.07.1991**

(72)Inventor : **NISHIJIMA YASUYO  
TAKAKU YUUYA  
MIZUTSUKI HIROSHI**

---

(54) **MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve adhesive properties of solid electrolyte to a carbon layer and to reduce an impedance.

**CONSTITUTION:** Solid electrolyte made of manganese dioxide is formed on a sintered pellet of valve operating metal powder, a carbon layer is formed on the periphery of the electrolyte, the layer is impregnated with aqueous nitric acid solution, heat treated and a silver layer is formed thereon.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-013284**

(43)Date of publication of application : **22.01.1993**

---

(51)Int.Cl. **H01G 9/05**

**H01G 9/24**

---

(21)Application number : **03-193479**

(71)Applicant : **ELNA CO LTD**

(22)Date of filing : **08.07.1991**

(72)Inventor : **NISHIJIMA YASUYO  
TAKAKU YUUYA  
MIZUTSUKI HIROSHI**

---

(54) **MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve adhesive properties of solid electrolyte to a carbon layer and to reduce an impedance.

**CONSTITUTION:** Solid electrolyte made of manganese dioxide is formed on a sintered pellet of valve operating metal powder, a carbon layer is formed on the periphery of the electrolyte, the layer is impregnated with aqueous nitric acid solution, heat treated and a silver layer is formed thereon.

\* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]While forming a solid electrolyte which becomes a sintered pellet of valve action metal powder from manganese dioxide, A manufacturing method of a solid electrolytic capacitor characterized by heat-treating by impregnating the carbon layer with a nitric acid solution after forming a carbon layer in the circumference of a solid electrolyte in a manufacturing method of a solid electrolytic capacitor which forms a carbon layer and a silver larer in the circumference of the solid electrolyte one by one.

[Claim 2]A manufacturing method of the solid electrolytic capacitor according to claim 1 whose concentration of a nitric acid solution is one to 10 capacity %.

[Claim 3]A manufacturing method of the solid electrolytic capacitor according to claim 1 in which temperature of heat treatment is 150-300 \*\*, and the processing time is for 5 to 20 minutes.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]Concerning the manufacturing method of a solid electrolytic capacitor in more detail, this invention relates to the manufacturing method of a solid electrolytic capacitor with a good impedance characteristic.

[0002]

[Description of the Prior Art]First, valve action metal powder, such as tantalum, is sintered and a sintered pellet is obtained. The anode lead is beforehand implanted in the sintered pellet.

[0003]A solid electrolyte is formed in the circumference of a sintered pellet after forming the oxide film as a dielectric. If it explains taking the case of manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ) as a solid electrolyte, a sintered pellet will be immersed into a manganese nitrate aqueous solution, it will impregnate with manganese nitrate, and, subsequently a pyrolysis will be performed. The concentration of a manganese nitrate aqueous solution is raised one by one, and this is repeated several times.

[0004]After an appropriate time, a pellet is immersed into carbon liquid, it burns at about 150 \*\*, and a carbon layer is formed on a solid electrolyte. And a silver larer is formed on the carbon layer.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Although the solid electrolytic capacitor was manufactured as mentioned above in the former, since adhesion with manganese dioxide and a carbon layer was not enough, the interfacial resistance was high and there was a problem that an impedance defective fraction was high, owing to this.

[0006]

[Means for Solving the Problem]This invention was made in view of the above-mentioned conventional situation, and the constitutional feature, While forming a solid electrolyte which becomes a sintered pellet of valve action metal powder from manganese dioxide, In a manufacturing method of a solid electrolytic capacitor which forms a carbon layer and a silver larer in the circumference of the solid electrolyte one by one, it is in heat-treating by impregnating the carbon layer with a nitric acid solution, after forming a carbon layer in the circumference of a solid electrolyte.

[0007]In this case, concentration of a nitric acid solution is one to 10 capacity %, and is three to 7 capacity % preferably. Here, sticking becomes insufficient in below 1 capacity %.

[0008]Temperature of heat treatment is 150–300 \*\*, and is 200–250 \*\* suitably. If 150 \*\* or less, burning will become insufficient, in the case of not less than 300 \*\*, a carbon layer exfoliates, and an effect does not arise.

[0009]As for heat treating time, for 10 to 15 minutes is the most effective. An impurity may be included in a nitric acid solution.

[0010]

[Function]As mentioned above, by heat-treating by impregnating the carbon layer with a nitric acid

solution after formation of a carbon layer, a solid electrolyte (manganese dioxide) and a carbon layer stick, the interface is stabilized, and the value of impedance  $|Z|$  becomes low.

[0011]

[Example]

<<Example 1>> After forming a dielectric film in the sintered pellet of tantalum powder, manganese dioxide as a solid electrolyte was formed as usual, and the carbon layer was formed on the manganese dioxide.

[0012]After an appropriate time, it was immersed for 1 minute into nitric acid 1 capacity % solution, it pulled up, and heat treatment (desiccation) was carried out for 10 minutes all over a 300 °C hot wind circulating reactor.

[0013]And after forming a silver layer, when 500 tantalum solid electrolytic capacitors of rated 4V10micro F were made as an experiment and impedance  $|Z|$  (omega) in 100 kHz was measured according to the conventional assembly process, the average value was 0.5ohm.

<Comparative example 1> When 500 tantalum solid electrolytic capacitors of rated 4V10micro F by the conventional method which formed the silver layer on it directly were prepared after carbon layer formation and impedance  $|Z|$  (omega) in 100 kHz was measured, the average value was 0.9ohm.

<<Example 2>> After forming a dielectric film in the sintered pellet of tantalum powder, manganese dioxide as a solid electrolyte was formed as usual, and the carbon layer was formed on the manganese dioxide.

[0014]After an appropriate time, it was immersed for 1 minute into nitric acid 1 capacity % solution, it pulled up, and heat treatment (desiccation) was carried out for 10 minutes all over a 300 °C hot wind circulating reactor.

[0015]And after forming a silver layer, when 500 tantalum solid electrolytic capacitors of rated 4V2.2micro F were made as an experiment and impedance  $|Z|$  (omega) in 100 kHz was measured according to the conventional assembly process, the average value was 0.3ohm.

<Comparative example 2> When 500 tantalum solid electrolytic capacitors of rated 4V2.2micro F by the conventional method which formed the silver layer on it directly were prepared after carbon layer formation and impedance  $|Z|$  (omega) in 100 kHz was measured, the average value was 0.5ohm.

<<Example 3>> After forming a dielectric film in the sintered pellet of tantalum powder, manganese dioxide as a solid electrolyte was formed as usual, and the carbon layer was formed on the manganese dioxide.

[0016]After an appropriate time, it was immersed for 1 minute into nitric acid 1 capacity % solution, it pulled up, and heat treatment (desiccation) was carried out for 10 minutes all over a 300 °C hot wind circulating reactor.

[0017]And after forming a silver layer, when 600 tantalum solid electrolytic capacitors of rated 10V4.7micro F were made as an experiment and impedance  $|Z|$  (omega) in 100 kHz was measured according to the conventional assembly process, the average value was 0.8ohm.

<Comparative example 3> When 500 tantalum solid electrolytic capacitors of rated 10V4.7micro F by the conventional method which formed the silver layer on it directly were prepared after carbon layer formation and impedance  $|Z|$  (omega) in 100 kHz was measured, the average value was 1.0ohm.

<<Example 4>> After forming a dielectric film in the sintered pellet of tantalum powder, manganese dioxide as a solid electrolyte was formed as usual, and the carbon layer was formed on the manganese dioxide.

[0018]After an appropriate time, it was immersed for 1 minute into nitric acid 1 capacity % solution, it pulled up, and heat treatment (desiccation) was carried out for 10 minutes all over a 300 °C hot wind circulating reactor.

[0019]And after forming a silver layer, when 1000 tantalum solid electrolytic capacitors of rated 16V6.8micro F were made as an experiment and impedance  $|Z|$  (omega) in 100 kHz was measured according to the conventional assembly process, the average value was 0.6ohm.

<Comparative example 4> When 1000 tantalum solid electrolytic capacitors of rated 16V6.8micro F by

the conventional method which formed the silver larer on it directly were prepared after carbon layer formation and impedance  $|Z|$  ( $\omega$ ) in 100 kHz was measured, the average value was 0.95ohm.

[0020]By reference, impedance  $|Z|$  ( $\omega$ ; average value) of the above-mentioned example and a comparative example is shown as compared with Table 1.

[0021]

[Table 1]

定 格		100kHzでのインピーダンス $ Z $ ( $\Omega$ ;平均)
4 V	実施例 1	0 . 5
10 $\mu$ F	比較例 1	0 . 9
4 V	実施例 2	0 . 3
2.2 $\mu$ F	比較例 2	0 . 5
10 V	実施例 3	0 . 8
4.7 $\mu$ F	比較例 3	1 . 0
16 V	実施例 4	0 . 6
5.8 $\mu$ F	比較例 4	0 . 9 5

As shown in this table, according to this invention, impedance  $|Z|$  can decrease about 35% about rather than a comparative example.

[0022]

[Effect of the Invention]As explained above, after forming a carbon layer in the circumference of a solid electrolyte, by this invention, it was made to heat-treat by impregnating the carbon layer with a nitric acid solution.

Therefore, the adhesion of a solid electrolyte and a carbon layer is improved and reduction of impedance  $|Z|$  can be aimed at.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**TECHNICAL FIELD**

---

[Industrial Application]Concerning the manufacturing method of a solid electrolytic capacitor in more detail, this invention relates to the manufacturing method of a solid electrolytic capacitor with a good impedance characteristic.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-13284

(43)公開日 平成5年(1993)1月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/05	G	7924-5E		
9/24	C	7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平3-193479

(22)出願日 平成3年(1991)7月8日

(71)出願人 000103220

エルナー株式会社

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

(72)発明者 西嶋 泰世

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

エルナー株式会社内

(72)発明者 高久 佑也

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

エルナー株式会社内

(72)発明者 水月 洋

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

エルナー株式会社内

(74)代理人 弁理士 大原 拓也

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57)【要約】

【目的】固体電解質とカーボン層との密着性を改善し、インピーダンス|Z|の低減を図る。

【構成】弁作用金属粉末の焼結ベレットに二酸化マンガ  
ンからなる固体電解質を形成し、同固体電解質の周囲に  
カーボン層を形成した後、同カーボン層に硝酸水溶液を  
含浸させて熱処理を行なった上で銀層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 井作用金属粉末の焼結ペレットに二酸化マンガнанる固体電解質を形成するとともに、同固体電解質の周囲にカーボン層および銀層を順次形成する固体電解コンデンサの製造方法において、固体電解質の周囲にカーボン層を形成した後、同カーボン層に硝酸水溶液を含浸させて熱処理を行なうことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】 硝酸水溶液の濃度は1～10容量%である請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項3】 熱処理の温度は150～300℃であり、かつ、その処理時間は5～20分間である請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固体電解コンデンサの製造方法に関し、さらに詳しく言えば、インピーダンス特性の良好な固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 まず、タンタルなどの井作用金属粉末を焼結して焼結ペレットを得る。同焼結ペレットには予め陽極リードが植設されている。

【0003】 誘電体としての酸化皮膜を形成した後、焼結ペレットの周囲に固体電解質を形成する。固体電解質としての二酸化マンガ ( $\text{MnO}_2$ ) を例にとって説明すると、焼結ペレットを硝酸マンガ水溶液中に浸漬して硝酸マンガを含浸させ、次いで熱分解を行なう。硝酸マンガ水溶液の濃度を順次高めて数回これを繰り返す。

【0004】 しかる後、ペレットをカーボン液中に浸漬し、約150℃にて焼き付けを行なうて固体電解質上にカーボン層を形成する。そして、同カーボン層上に銀層を形成する。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来では上記のようにして固体電解コンデンサを製造しているが、二酸化マンガとカーボン層との密着が十分でないため、その界面抵抗が高く、これが原因でインピーダンス不良率が高いという問題があった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記従来の事情に鑑みなされたもので、その構成上の特徴は、井作用金属粉末の焼結ペレットに二酸化マンガからなる固体電解質を形成するとともに、同固体電解質の周囲にカーボン層および銀層を順次形成する固体電解コンデンサの製造方法において、固体電解質の周囲にカーボン層を形成した後、同カーボン層に硝酸水溶液を含浸させて熱処理を行なうことにある。

【0007】 この場合、硝酸水溶液の濃度は1～10容

量%で、好ましくは3～7容量%である。ここで、1容量%以下の場合には密着が不十分となる。

【0008】 また、熱処理の温度は150～300℃であり、好適には200～250℃である。150℃以下とすると焼き付けが不十分となり、300℃以上の場合にはカーボン層が剥離し効果が生じない。

【0009】 熱処理時間は10～15分間が最も効果的である。なお、硝酸水溶液中には不純物を含んでいてもよい。

## 10 【0010】

【作用】 上記のように、カーボン層の形成後、同カーボン層に硝酸水溶液を含浸させ、熱処理を行なうことにより、固体電解質 (二酸化マンガ) とカーボン層とが密着してその界面が安定し、インピーダンス  $|Z|$  の値が低くなる。

## 【0011】

## 【実施例】

20 【実施例1】 タンタル粉末の焼結ペレットに誘電体皮膜を形成した後、従来と同様にして固体電解質としての二酸化マンガを形成し、同二酸化マンガ上にカーボン層を形成した。

【0012】 しかる後、硝酸1容量%水溶液中に1分間浸漬し、引き上げて300℃の熱風循環炉中において10分間熱処理 (乾燥) させた。

【0013】 そして、銀層を形成した後、従来の組立工程にしたがって、定格4V10 $\mu$ Fのタンタル固体電解コンデンサを500個試作し、100kHzでのインピーダンス  $|Z|$  ( $\Omega$ ) を測定したところ、その平均値は0.5 $\Omega$ であった。

30 【比較例1】 カーボン層形成後、直接その上に銀層を形成した従来法による定格4V10 $\mu$ Fのタンタル固体電解コンデンサを500個用意し、100kHzでのインピーダンス  $|Z|$  ( $\Omega$ ) を測定したところ、その平均値は0.9 $\Omega$ であった。

【実施例2】 タンタル粉末の焼結ペレットに誘電体皮膜を形成した後、従来と同様にして固体電解質としての二酸化マンガを形成し、同二酸化マンガ上にカーボン層を形成した。

40 【0014】 しかる後、硝酸1容量%水溶液中に1分間浸漬し、引き上げて300℃の熱風循環炉中において10分間熱処理 (乾燥) させた。

【0015】 そして、銀層を形成した後、従来の組立工程にしたがって、定格4V2.2 $\mu$ Fのタンタル固体電解コンデンサを500個試作し、100kHzでのインピーダンス  $|Z|$  ( $\Omega$ ) を測定したところ、その平均値は0.3 $\Omega$ であった。

【比較例2】 カーボン層形成後、直接その上に銀層を形成した従来法による定格4V2.2 $\mu$ Fのタンタル固体電解コンデンサを500個用意し、100kHzでのインピーダンス  $|Z|$  ( $\Omega$ ) を測定したところ、その平均

値は0.5Ωであった。

《実施例3》タンタル粉末の焼結ベレットに誘電体皮膜を形成した後、従来と同様にして固体電解質としての二酸化マンガンを形成し、同二酸化マンガン上にカーボン層を形成した。

【0016】しかる後、硝酸1容量%水溶液中に1分間浸漬し、引き上げて300℃の熱風循環炉中において10分間熱処理（乾燥）させた。

【0017】そして、銀層を形成した後、従来の組立工程にしたがって、定格10V4.7μFのタンタル固体電解コンデンサを600個試作し、100kHzでのインピーダンス|Z|（Ω）を測定したところ、その平均値は0.8Ωであった。

〈比較例3〉カーボン層形成後、直接その上に銀層を形成した従来法による定格10V4.7μFのタンタル固体電解コンデンサを500個用意し、100kHzでのインピーダンス|Z|（Ω）を測定したところ、その平均値は1.0Ωであった。

《実施例4》タンタル粉末の焼結ベレットに誘電体皮膜を形成した後、従来と同様にして固体電解質としての二\*20

\*酸化マンガンを形成し、同二酸化マンガン上にカーボン層を形成した。

【0018】しかる後、硝酸1容量%水溶液中に1分間浸漬し、引き上げて300℃の熱風循環炉中において10分間熱処理（乾燥）させた。

【0019】そして、銀層を形成した後、従来の組立工程にしたがって、定格16V6.8μFのタンタル固体電解コンデンサを1000個試作し、100kHzでのインピーダンス|Z|（Ω）を測定したところ、その平均値は0.6Ωであった。

〈比較例4〉カーボン層形成後、直接その上に銀層を形成した従来法による定格16V6.8μFのタンタル固体電解コンデンサを1000個用意し、100kHzでのインピーダンス|Z|（Ω）を測定したところ、その平均値は0.95Ωであった。

【0020】参考までに、表1に上記実施例と比較例のインピーダンス|Z|（Ω；平均値）を比較して示す。

【0021】

【表1】

定 格		100kHzでのインピーダンス Z （Ω；平均値）
4 V	実施例 1	0.5
10 μ F	比較例 1	0.9
4 V	実施例 2	0.3
2.2 μ F	比較例 2	0.5
10 V	実施例 3	0.8
4.7 μ F	比較例 3	1.0
16 V	実施例 4	0.6
6.8 μ F	比較例 4	0.95

この表から分かるように、本発明によればインピーダンス|Z|が比較例よりもおよそ35%程度低減できる。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、※

※固体電解質の周囲にカーボン層を形成した後、同カーボン層に硝酸水溶液を含浸させて熱処理を行なうようにしたことにより、固体電解質とカーボン層との密着性が改善され、インピーダンス|Z|の低減が図れる。